

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 39/04

C01B 39/38

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99102700.0

[43]公开日 2000 年 1 月 5 日

[11]公开号 CN 1240193A

[22]申请日 1999.4.21 [21]申请号 99102700.0

[71]申请人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲六

共同申请人 大连理工大学

[72]发明人 王学勤 王祥生 郭新闻

[74]专利代理机构 大连理工大学专利事务所

代理人 史学松

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 超细颗粒五元环型沸石

[57]摘要

以水玻璃、硅溶胶、硫酸铝为原料,在有机胺或季铵盐或碱的存在下,与碱、盐、水和晶种,按一定的摩尔比,经变温晶化、分离、水洗、干燥,制得 10 ~ 500nm 纳米级的超细颗粒 Pentasil 型 ZSM-5 和 ZSM-11 沸石。它们具有高反应活性、稳定性、抗积炭失活能力强等性能,可用来制备用于苯、甲苯、乙苯等芳烃的烷基化、歧化、烷基转移、苯中脱除噻吩、汽油中脱除硫 等反应的催化剂。

ISSN 1000-4274

# 权利要求书

1. 一种用铝源、硅源、模板剂制成的沸石,其特征在于该沸石是超细颗粒 Pentasil 型,它是以廉价的水玻璃、硅溶胶、硫酸铝为原料,在有机胺、季铵盐或碱模板剂存在下,加上碱、盐、水和晶种,按一定的摩尔比配料,经变温晶化、分离、水洗、干燥,制得超细颗粒 10~500nm(纳米)沸石。

2. 按照权利要求 1 所述的超细颗粒沸石,其特征在于超细颗粒 ZSM-5 型沸石是以水玻璃、硫酸铝为原料,用有机胺(乙胺、丙胺或正丁胺)为模板剂,按下列化学组成(摩尔比)配料:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	1
$\text{SiO}_2$	20~100
$\text{Na}_2\text{O}$	2~4
有机胺	10~15
$\text{NaCl}$	15~60
$\text{H}_2\text{O}$	800~4000
晶种	2~5%(以产品计)

将硫酸铝、硫酸、氯化钠和水配成 A 溶液,水玻璃、晶种和水配成 B 溶液,有机胺为 C 溶液,分别装入反应釜中,在强烈搅拌下,于 100℃左右维持 24 小时,再于 150~170℃晶化 2~8 天或直接在 90℃下晶化,降至常温,分离出母液,产物水洗,干燥后,制得 10~500nm 超细颗粒 ZSM-5 型沸石。

3. 按照权利要求 1 所述的超细颗粒沸石,其特征在于超细颗粒 ZSM-11 型沸石是以硅溶胶、硫酸铝为原料,用季铵盐或碱为模板剂,按下列化学组成(摩尔比)配料:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	1
$\text{SiO}_2$	20~100
$\text{Na}_2\text{O}$	2~10

季胺盐或碱	5~10
NaCl	5~15
H <sub>2</sub> O	400~1200
晶体	2~5%(以产品计)

将硫酸铝、氯化钠和水配成 A 溶液,硅溶胶、晶种和水配成 B 溶液,季铵盐或碱与氢氧化钠配成 C 溶液,分别装入反应釜中,在强烈搅拌下,于 60~90℃ 维持 1~8 天,然后降温,离心分离,水洗产物,干燥,制得 100~500nm 超细颗粒 ZSM-11 型沸石。

4. 按照权利要求 3 所述的超细颗粒沸石,其特征在于不加铝源,可制得超细颗粒高硅 ZSM-11 型沸石。

# 说明书

## 超细颗粒 五元环 型沸石

本发明属于沸石分子筛及其制备方法。

沸石分子筛是一种微孔结晶材料,用它作为催化剂在石油加工、石油化工、精细化工等领域得到广泛地应用。如用于催化裂化的 Y 型沸石、甲苯歧化的丝光 M 型沸石、苯或乙苯选择乙基化的 ZSM-5 型沸石、催化裂化助催化剂 HZSM-5 型沸石等,这些催化剂使用的沸石分子筛晶粒尺寸为微米( $\mu\text{m}$ )级,它们普遍存在的问题是反应温度偏高,催化剂因积炭失活较快。为了改善物质分子在晶体内的表面反应状况,一直对微米级沸石分子筛进行改进,但没有质的飞跃进步。小晶粒沸石的生产,已有许多专利报导,如:EP173,901 采用乙二醇和少量四丙基氢氧化铵正离子( $\text{TPA}^+$ )或通过加入  $\text{TPA}^+$  合成晶种的方法来制备晶粒小于  $0.3\mu\text{m}$  的 ZSM-5 沸石,实际上得到的是  $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$  的聚集体。美国专利 US 4,205,053 报导了生产 ZSM-5 和 ZSM-35 沸石的工艺过程,最小的晶粒为  $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$  或  $0.1\mu\text{m}$  的层状孪晶。US 3,781,226 和 US 3,926,782 专利报导了 KL 和 ZSM-5 型沸石的生产方法,它是采用四丙基氢氧化铵( $\text{TPAOH}$ )为模板剂,合成出晶粒大小为  $0.005\sim 0.1\mu\text{m}$  的 ZSM-5 沸石,期望得到稳定的胶体悬浮液,实际上得到的是  $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$  的聚集体,并不能形成稳定的悬浮液。美国专利 US 4,526,879 报导了低钠 ZSM-5 的合成方法,合成体系为碱金属氧化物、氧化铝、氧化硅、胺、卤化物及助溶剂的混合物,晶粒为  $0.05\sim 20\mu\text{m}$ ,实际上仍是聚集体,控制晶粒大小及均匀度的方法未见报导。欧洲专利 EP130,809 采用三丙胺为模板剂,在  $102^\circ\text{C}$  晶化制得了  $0.02\sim 0.05\mu\text{m}$  的 ZSM-5 型沸石,合成体系中要加入表面活性剂,硅源为沉淀的二氧化硅。

随着超细颗粒纳米( $\text{nm}$ )级材料科学的发展,粒度从微米级细化到纳米

级,已由量的变化引起了质的飞跃。超细颗粒沸石是指晶粒尺寸小于 500nm (纳米)的超微粒子,它是由数目很少的原子组成的原子群,其主要特点是表面原子的比例大,比表面积大,表现为高的表面能和表面活性。超细粒子产生的表面效应和体效应,对以表面作用为特征的催化反应带来了革命性的发展机遇。

长期以来,高对位烷基苯的择形催化,是使用了大晶粒的改性 ZSM-5 型沸石做成的催化剂,需要高温操作,而且催化剂快速失活,这一问题成了择形催化反应技术工业化的最大障碍。

本发明的目的是制备具有高反应活性、稳定性和强抗积炭失活能力的超细颗粒 Pentasil 型沸石。使之进一步做成各种催化剂,用于苯、甲苯、乙苯等芳烃的烷基化、歧化、烷基转移、苯中脱除噻吩、汽油中脱除硫等反应。

本发明在制备超细颗粒 Pentasil 型沸石的方法中,使用不同的模板剂,可以得到不同结构的 ZSM-5 或 ZSM-11 型沸石。采用的硅源,可以是硅溶胶、水玻璃、硅酸、硅酸钠;所采用的铝源可以是  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{AlO}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$  等;所采用的模板剂可以是正丁胺、乙胺、丙胺,在一定的条件下合成超细颗粒 ZSM-5 型沸石;而在制备超细颗粒 ZSM-11 型沸石时,模板剂可采用四丁基氢氧化铵(TBAOH)、四丁基溴化铵(TBABr)、四丁基氯化铵(TBACl)、三丁胺和溴丁烷的混合物。

超细颗粒 ZSM-5 型沸石的合成是以水玻璃、硫酸铝为原料,在有机胺(正丁胺、乙胺或丙胺)为模板剂的存在下,按下列化学组成(摩尔比)配料:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	1
$\text{SiO}_2$	20~100
$\text{Na}_2\text{O}$	2~4
有机胺	10~15
$\text{NaCl}$	15~60
$\text{H}_2\text{O}$	800~4000
晶种	2~5%(以产品计)

将硫酸铝、硫酸、氯化钠和水配成 A 溶液；水玻璃、晶种和水配成 B 溶液；有机胺为 C 溶液，分别装入反应釜中，在强烈搅拌下，于 100℃ 左右维持 24 小时，在 150~170℃ 晶化 2~8 天，然后降温、分离、水洗、干燥，制得白色 10~500nm(纳米)的超细颗粒 ZSM-5 型沸石。

超细颗粒 ZSM-11 型沸石的合成是以硅溶胶、硫酸铝为原料，在四丁基氢氧化铵(TBAOH)或四丁基溴化铵(TBABr)为模板剂的存在下，按下列化学组成(摩尔比)配料：

$\text{Al}_2\text{O}_3$	1
$\text{SiO}_2$	20~100
$\text{Na}_2\text{O}$	2~10
有机胺	5~10
$\text{NaCl}$	5~15
$\text{H}_2\text{O}$	400~1200
晶种	2~5%(以产品计)

将硫酸铝、硫酸、氯化钠和水配成 A 溶液；硅溶胶、晶种和水配成 B 溶液；有机胺和氢氧化钠配成 C 溶液；分别装入反应釜中，在强烈搅拌下，于 60~90℃ 维持 1~8 天，然后降温、分离、水洗、干燥，制得白色的 100~500nm(纳米)超细颗粒 ZSM-11 型沸石。

若不加铝源，可直接配制 B 与 C 溶液，按上述步骤得到 100~500nm 超细高硅 ZSM-11 型沸石，其成型步骤参见超细颗粒 ZSM-5 型沸石。

超细颗粒 Pentasil 型沸石的晶粒大小或聚集体尺寸，通过调变晶化温度而得到改变。一般来说，晶化温度越低，晶粒越小。另外，晶种及电解质的量对晶粒大小也有明显地影响。

采用本发明制得的超细颗粒沸石与微米沸石的物理化学性能有着明显地差别，见下面表 1：

表 1 超细 ZSM-5 沸石和微米级沸石的性能

颗粒大小	孔体积 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	吸附量(wt%)			Si/Al	
			nC <sub>6</sub>	cC <sub>6</sub>	2,2,3TMB	体相	表面
20nm	0.728	436	12.70	7.70	64	12.16	11.96
10 $\mu\text{m}$	0.610	366	11.80	6.05	0	12.10	9.05

超细 ZSM-5 沸石有较大孔容、比表面积和高吸附量,尤其是 2,2,3TMB (2,2,3 三甲基丁烷)吸附量大,证明有二次孔存在,体相硅铝比和表面硅铝比接近。

其它的物理化学性能还表现在:

1. 在不同的有机胺体系中,合成的纳米级 ZSM-5 型沸石的晶粒大小也不相同,见表 2

表 2 不同有机胺体系中 ZSM-5 型沸石的晶貌

样品	胶中硅铝比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	合成体系	沸石晶貌	
			晶粒形状	晶粒大小(nm)
NZE-1	93.5	乙胺	聚集体	50
NZB-1	31.2	正丁胺	聚集体	22
NZT-1*	104.2	三乙胺+溴乙烷+丙酮	聚集体	30

\* TEA; EBr; Ac=1;1;3.2

2. 不同体系合成的纳米级 ZSM-5 型沸石的粒度分布。见图 1-a 为乙胺体系,纵座标为晶粒百分数,横座标为晶粒大小(nm);图 1-b 为正丁胺体系,纵座标为晶粒百分数,横座标为晶粒大小(nm);图 1-c 为三乙胺体系,纵座标为晶粒百分数,横座标为晶粒大小(nm)。乙胺体系合成的 ZSM-5 型沸石的粒度主要在 50nm,正丁胺体系合成的 ZSM-5 型沸石的粒度主要在 20nm,而三乙胺体系合成的 ZSM-5 型沸石的粒度主要在 30nm。

### 3. 合成纳米级 ZSM-5 型沸石的相图

配料组成是能否合成出纳米级(nm)沸石的重要因素,见图 2 相图,由图可以看出 1— $\mu\text{m}$ ZSM-5,2—nmZSM-5,3—无定形,4— $\alpha\text{-SiO}_2$ ,纳米级 ZSM-5 型沸石的合成相区很小,真正得到纳米级沸石的关键是在于成胶及陈化技术,控制好成核阶段。

### 4. 纳米级沸石的孔隙结构

表 3 乙胺体系和正丁胺体系中合成的  
NaZSM-5 沸石吸附烷烃能力

样品	体系	晶粒大小/ $\mu\text{m}$	吸 附 量 / %		
			2,2,3-三甲基丁烷	3-甲基戊烷	正己烷
4-2-3	乙 胺	2×4	0	100	100
4-2-5		1×1	1	100	100
NZE-1		0.05	25	100	100
ZB-5	正 丁 胺	18.8	0	100	100
ZB-3		3.4	5.5	100	100
NZB-1		0.022	64.0	100	100

表 3 数据说明,用乙胺或正丁胺体系合成的纳米级 ZSM-5 型沸石与微米级沸石对不同分子尺寸和构形的烷烃吸附量进行对比发现,3-甲基戊烷和正己烷分子可进入沸石骨架孔道吸附在孔内,而分子尺寸大于 ZSM-5 型沸石孔口的 2,2,3-三甲基丁烷分子不能通过孔口吸附在沸石的骨架孔道(即一级孔道)内。而微米级沸石对 2,2,3-三甲基丁烷几乎没有吸附能力,纳米级沸石团聚体堆积形成晶间空隙(即二次孔道),使 2,2,3-三甲基丁烷分子可以进入晶间空隙吸附在二级孔道内,具有高的大分子吸附能力。

## 5. 沸石的表面积

流动色谱法测得沸石的表面积随沸石晶粒的减小而增大。见表 4:

表 4 不同晶粒大小沸石的表面积

样 品	NZB-1	ZB-2	ZB-3	ZB-4	ZB-5
晶粒大小/ $\mu\text{m}$	0.022	0.24	3.4	10.2	18.8
$S_{\text{总表面积}}(\text{BET})$	436	418	392	366	348
$S_{\text{外表面积}}$	76	48	10.17	4.17	0.17

## 6. 沸石的硅铝比

不同晶粒大小沸石,由原子吸收法测得的总包 Si/Al 基本相同,XPS 测得的沸石外表面 Si/Al 随晶粒尺寸的增大而降低,说明沸石体相的 Al 分布是不均一的。从沸石体相中心到外壳层 Al 含量逐渐增加这一结果支持富硅成核机理。图 3 为不同晶粒大小的沸石外表面硅铝比(Si/Al)。纵座标为硅铝比,横座标为晶粒大小。

## 7. 沸石的酸性质

用  $\text{NH}_3$ -TPD 研究氢型纳米沸石的酸性质,并与微米级 ZSM-5 沸石进行比较,结果见表 5:

表 5 氢型纳米级沸石与微米级沸石酸性质比较

晶粒尺寸	峰 1		峰 2	
	$T_{\text{max}}/\text{K}$	$n(\times 10^{-4})/\text{mol/g}$	$T_{\text{max}}/\text{K}$	$n(\times 10^{-4})/\text{mol/g}$
20nm	544	3.49	744	2.48
10 $\mu\text{m}$	551	3.36	755	2.01

氢型纳米级沸石酸中心多,酸强度弱,即氨脱附峰顶温度比氢型微米级沸石脱附峰顶温度低。

吡啶碱性分子可以通过 HZSM-5 沸石孔口扩散到孔道内吸附在酸中心上;而 2,8-二甲基喹啉碱性分子不能进入到 HZSM-5 沸石孔内,只能吸附在外表面及孔口处酸中心上。

表 6 乙胺体系中合成的 HZSM-5 沸石吸附碱性分子能力

样品	晶粒大小/ $\mu\text{m}$	吸附量/ $\text{mmol/g}$		2,8-二甲基喹啉
		吡啶	2,8-二甲基喹啉 $\times 10^2$	吡啶 $\times 10^2$
4-2-13	4 $\times$ 2	0.265	0.109	4.11
4-2-15	1 $\times$ 1	0.301	0.262	8.70
NZE-1	0.05	0.362	0.498	10.99

由表 6 结果可以看出随晶粒减小,沸石内外表面酸中心增多,外表面和孔口酸中心占总酸量的比例增高。

#### 8. 沸石的热稳定性

纳米级沸石的热稳定性低于微米级沸石,见表 7:

表 7 不同晶粒的 ZSM-5 型沸石的热稳定性

样 品	ZSM-5	
	NZB-1	ZB-5
晶粒尺寸/ $\mu\text{m}$	0.22	18.8
$\text{Na}_2\text{O}/\text{wt}\%$		
$\text{RE}_2\text{O}_3/\text{wt}\%$		
相对结晶度%		
760 $^{\circ}\text{C}$	98	100
816 $^{\circ}\text{C}$		
843 $^{\circ}\text{C}$	88	97

不同晶粒大小的 ZSM-5 型沸石的 TG-DTA 结果见图 4-a,纵座标为重

量损失百分数,横座标为温度,TG-DTA(18.8 $\mu$ m),图4—b TG-DTA(0.5 $\mu$ m)和图4—c TG-DTA(22nm),随着晶粒尺寸的减小,ZSM-5沸石的骨架破坏温度降低。

### 9. 沸石的水热稳定性

用100%水蒸汽在750℃处理5小时纳米级ZSM-5(22nm)及微米级ZSM-5(18.8 $\mu$ m),考查水热稳定性能,见表8:

表8 不同晶粒大小的ZSM-5型沸石的水热稳定性

样 品	HZSM-5	
	NZB-1	ZB-5
晶粒尺寸/ $\mu$ m	0.022	18.8
Si/Al	12.2	12.1
相对结晶度/%(处理前)	100	100
100%水蒸汽,750℃,5小时	87	100

由表8可以看出,经高温水汽处理后,微米级沸石在处理前后,相对结晶度没有明显变化,而纳米级沸石下降至87%,说明纳米级沸石的水热稳定性不如微米级沸石。

超细颗粒沸石的独特结构,使其具有高反应活性和稳定性以及强抗积炭性能;制备的重复性好。

本发明的特点是采用了先低温后高温的变温晶化,从而缩短了晶化时间。另外,也可采用一直低温晶化的制备方法,具有合成方法简单,适于工业化生产。

### 实施例1

按化学组成(摩尔比) $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{SiO}_2$ : $\text{Na}_2\text{O}$ : $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ : $\text{NaCl}$ : $\text{H}_2\text{O}$ =1.0:

31.2;2.0;12.2;18;833.3 配制 B 溶液(水玻璃+水+晶种),A 溶液(硫酸铝+水+硫酸+氯化钠)及 C 溶液正丁胺。

首先将 B 溶液装入 100 立升的反应釜内,将 C 溶液在强烈搅拌下,缓缓加到 B 溶液中,搅匀后,将 A 溶液最后加入釜内,搅拌下逐渐升温至 100℃,维持 5~24 小时,再于 2 小时内升温至 170℃,维持 30~40 小时,然后降至常温,过滤,分出母液,反应产物经水洗、干燥,得到 20~30nm 的白色粉状 ZSM-5 型沸石,硅铝比为 30。

### 实施例 2

按化学组成  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{TBAOH}:\text{NaCl}:\text{H}_2\text{O}=1.0:31.2:9.9:5.3:6.6:1020$ (摩尔比)配制 B 溶液(硅溶胶+水+晶种),A 溶液(硫酸铝+水+氯化钠)及 C 溶液(TBAOH+NaOH)。

首先将 B 溶液装入 250 毫升反应釜中,将 C 溶液在强烈搅拌下,缓缓加到 B 溶液中,搅匀后,将 A 溶液最后加入釜内,在连续搅拌下升温至 90℃,晶化 3 天,然后降至室温,高速离心分离,反应产物经水洗、干燥,得到 300nm 呈均匀球体的白色粉状 ZSM-11 型沸石,硅铝比为 30。

### 实施例 3

按化学组成  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{TBAOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{NaCl}=1:0.11:0.16:30:0.2$ (摩尔比)配制 B 溶液(硅溶胶+水+晶种),A 溶液(氯化钠+水)及 C 溶液(TBAOH+NaOH)。

首先将 B 溶液装入 250 毫升反应釜中,将 C 溶液在强烈搅拌下,缓缓加到 B 溶液中,搅匀后,将 A 溶液最后加到釜内,在连续搅拌下,逐渐升温至 90℃,维持 3 天,然后降至室温,分离出母液,反应产物经水洗、干燥,得到 300nm 左右呈均匀球体的白色粉状高硅 ZSM-11 型沸石。(该体系若改为静止

晶化,则可得到 300~500nm 的均匀椭圆形)。

附图 5 为超细颗粒 ZSM-11 的电镜照片(300~500nm)。

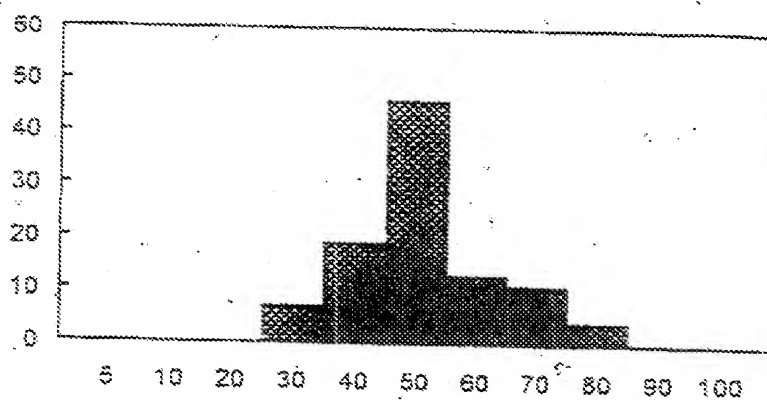


圖 1-2

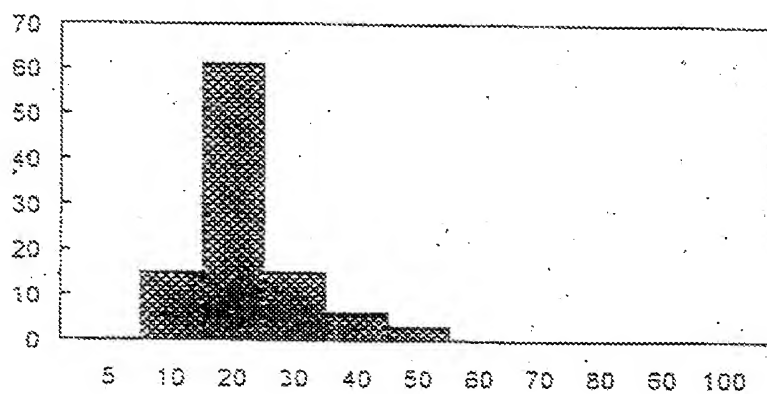
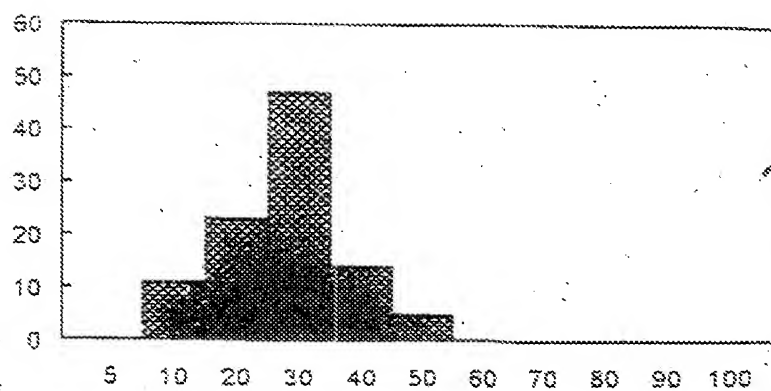


圖 1-3



1 - c

100

2004.25

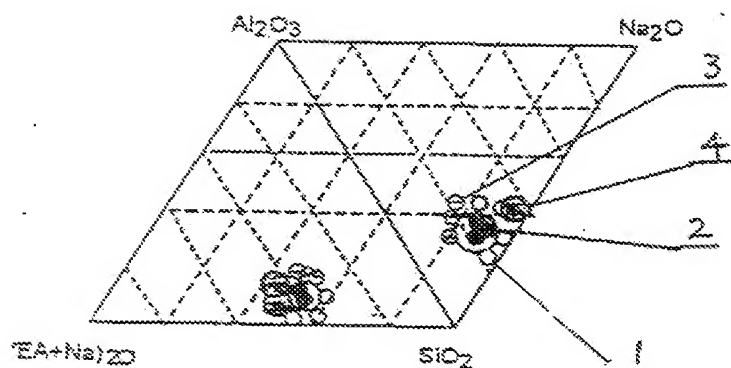


图 2

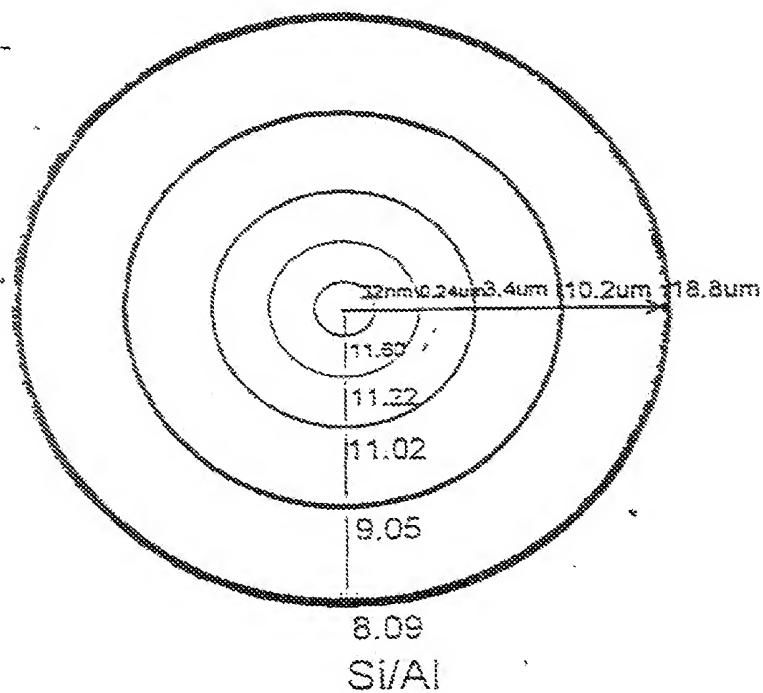


图 3

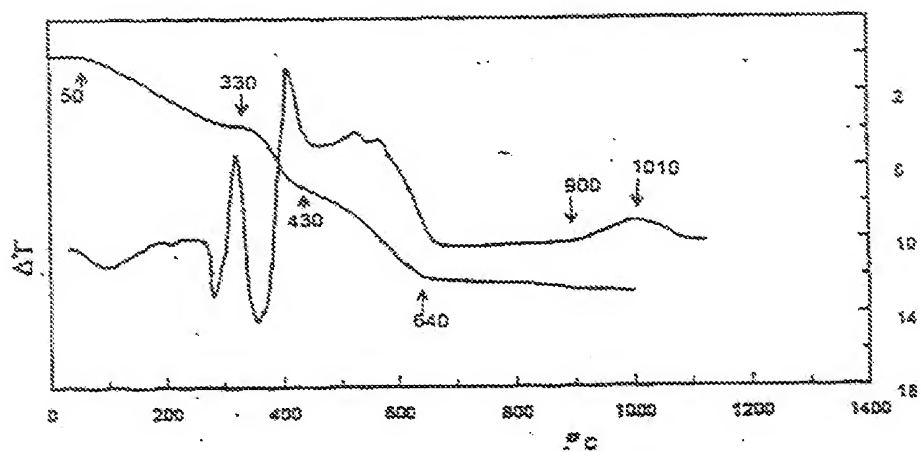


图 4-a

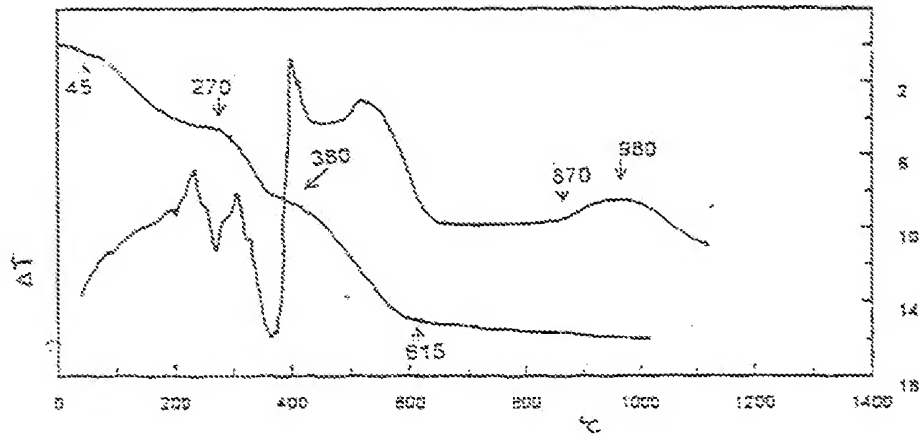


图 4-b

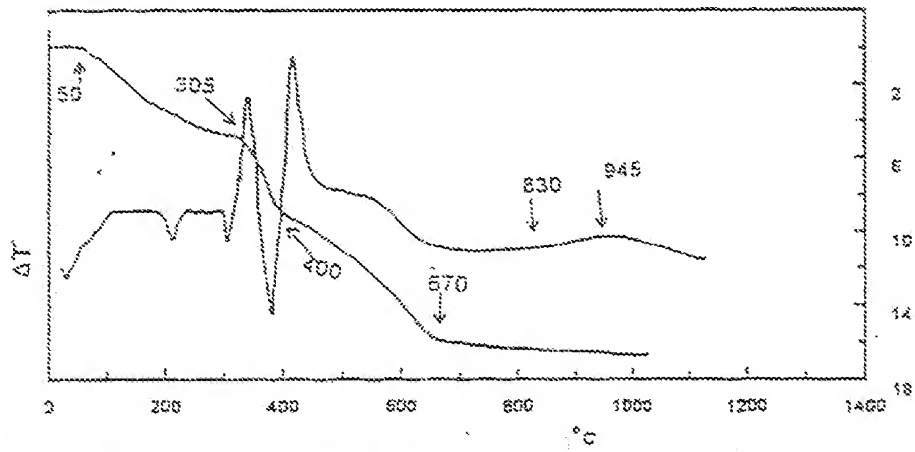


图 4-c

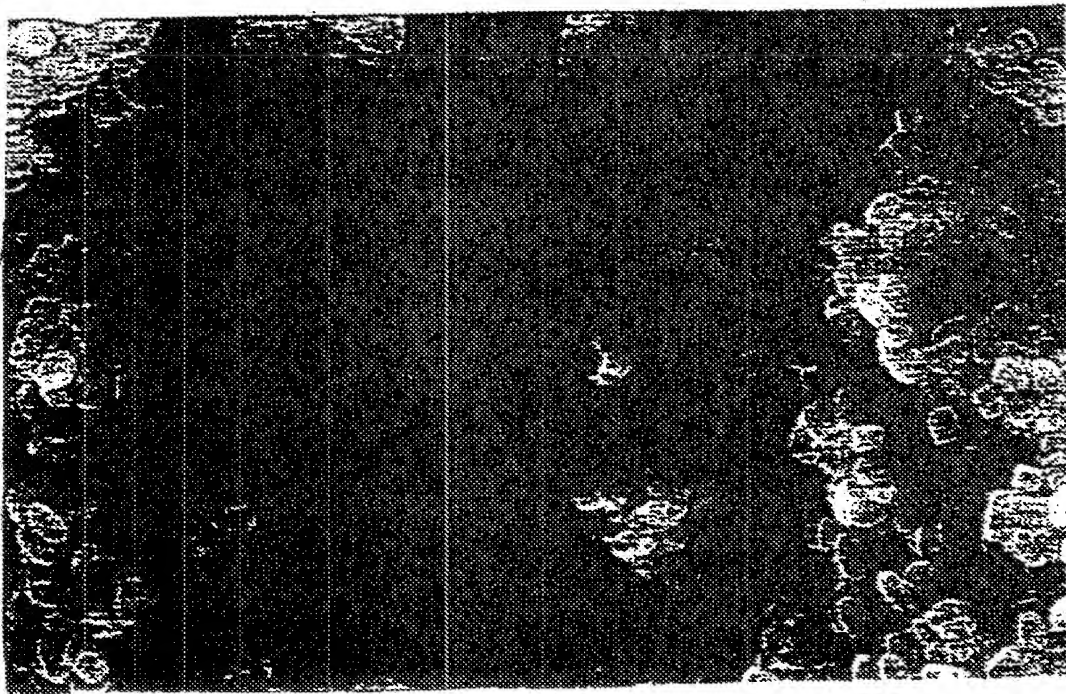


图 5